アナターゼ型TiO₂ナノ粒子造粒粉末の 適用による光触媒溶射皮膜の創製

Development of Photocatalytic Coating Sprayed Using Agglomerated TiO₂ Nano Particles

安岡 淳一*・中出 且之*・大森 明**

Junichi YASUOKA, Katsuyuki NAKADE and Akira OHMORI

(Received August 11, 2004)

TiO₂ coatings were prepared by High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) spraying using agglomerated nano-TiO₂ powders with mean diameters of 30~35 μ m, of which primary particle sizes were 200nm, 30nm and 7nm. The effects of spraying conditions on microstructure, anatase phase ratio and primary particle size have been investigated and then photocatalytic property was also evaluated. The anatase phase ratio decreased drastically with increasing fuel gas pressure in the case of agglomerated 7nm powder (P₇ powder), while higher anatase ratio could be obtained in the case of agglomerated 200nm and 30nm powders (P₂₀₀ and P₃₀ powders). The particles of anatase phase grew during spraying in the case of agglomerated 7nm and 30nm powders. Especially, in the case of 7nm powders, they have become three times larger compared to as-agglomerated powders, while they have hardly changed in the case of 200nm powders.

These coatings showed photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde (CH₃CHO). As a result of experiments, it was clarified that the main factors affecting photocatalytic properties were the anatase ratio and particle size in the sprayed coating.

Key Words: TiO₂, Anatase, High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) spraying, Photocatalytic degradation

1. 緒言

アナターゼ型TiO₂が紫外線照射下で水を分解するという光触媒特性、本多・藤島効果¹⁾が見いだされて以来、TiO₂に関する研究は主に二つの目的で行われてきた。一つは光エネルギーの変換方法としての利用であり、もう一つは環境中の有害有機物質の無害化方法としての利用である。前者は反応速度などの点で太陽エネルギーの変換には困難があることがわかり、下火となったが、後者は「環境」、「安全性」、「省エネルギー」、「快適性」等の特徴が時代のニーズにマッチしていることから、多方面で研究が進められてきた²⁻⁹⁾。これらの研究により、TiO₂は種々の優れた特性が確認され、環境浄化、防汚性(セルフクリーニング)を目的として、タイル、建築用ガラス、車載用バックミラー等が市販されている。

これらは、ほとんど何らかの基材にTiO₂を固定させた形態をとるが、その皮膜表面形態は目的によって変える必

要がある。汚れにくい表面(防汚性)を目的とするなら平滑な方が良く、汚染物質の分解(環境浄化)を目的とするなら、対象となる物質の吸着量を多くするため、凹凸のある多孔性の(比表面積の大きい)表面が良い。しかし、TiO₂皮膜形成する方法は主にゾルーゲル法やスパッタリング法が適用されており、後者の目的には必ずしも最適な表面形態とは言い難い。

この観点から、溶射は原理的に凹凸のある多孔性の皮膜が容易に得られ、汚染物質の分解を目的とした皮膜形成には最も適した方法である。しかし、ゾルーゲル法やスパッタリング等によりTiO₂薄膜を作成した報告例⁵⁾⁻⁸⁾はこれまでにいくつかあるが、溶射による皮膜を作成した報告例は、今のところ、ほとんど見あたらない⁶⁾⁻⁹⁾。

また、実用に供することを考えた場合、その皮膜厚さが広範囲に制御が可能、皮膜形成が速い、現場施工が可能、さらに金属、セラミックスのみならず、低融点のプラスチックのような多種多様な基材材料に対して、比較的容易に皮

* 大阪大学大学院 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1)

Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

** 大阪大学接合科学研究所 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

膜を作成できるという、他の方法にはない多くの利点を有する。

溶射法の中でも、高速ガスフレイム (HVOF) 溶射法は、典型的な低温高速成膜プロセスであり、短時間で任意の厚さの皮膜を得ることができる。そして、溶射パラメーターを最適に設定することにより、溶射粉末の特性を維持したまま、成膜することが可能である。さらに、この皮膜の多孔性は紫外線照射下で、有効な光触媒反応サイトを数多く提供し、高い光触媒活性を発揮することが期待される。

その上、溶射に供する粉末に、大きな比表面積と、高い光触媒活性を有するナノサイズ ($10^0 \sim 10^2 \text{nm}$) の TiO_2 粉末を使用し、その特性を維持したまま基材表面に固定できたならば、得られた TiO_2 溶射皮膜も高い光触媒活性を呈することが期待される。

しかしながら、ナノサイズの TiO_2 粒子を溶射するための溶射条件、および、その基礎的なナノ溶射皮膜の形成挙動に関して検討された例はほとんどなく、溶射による相変態挙動に関しても、系統的には調べられていない。アナターゼ型 TiO_2 は、1200K 付近で容易に光触媒活性をほとんど持たないルチル相へ変態することがわかっており¹⁰⁾⁻¹⁵⁾、HVOF 溶射においては、短時間ながら高温ガスフレイム中をナノ粉末が通過することになるために、ルチル相への変態に関しては特に注意を要する。高い光触媒活性を有する皮膜形成には、ルチル相への変態を抑え、アナターゼ相を可能な限り多く残すことが必須条件であることから、本研究では一次粒径 200nm, 30nm, 7nm の 3 種類のナノ造粒粉末を用いて HVOF 溶射を行い、皮膜の形成挙動、ルチル相への変態挙動、および一次粒子径の変化におよぼす溶射条件の影響について、系統的に検討を行った。そして最後に、得られた溶射皮膜の光触媒特性について調べ、光触媒活性に影響を及ぼす因子について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 溶射粉末と溶射装置

本研究では、基材として SUS304 ステンレス鋼を用いた。基材をブラスト処理後、密着強度を上げるため、 TiO_2 粉末を溶射する前に、ボンドコートとして Cu を大気中プラズマ溶射により、下地溶射を行った。

TiO_2 粉末は、一次粒径 200nm, 30nm, 7nm のアナターゼ相型粉末をポリビニルアルコール (PVA) を用いてスプレードライ法により造粒し、平均二次粒子径を $30 \sim 35 \mu\text{m}$ に調整した。以後、これらの造粒粉末をそれぞれ P_{200} , P_{30} , P_7 と表記する。

Fig. 1 にそれぞれのアナターゼ相型 TiO_2 造粒粉末の表面形状と断面写真を示す。そして、HVOF 溶射装置 (JET-KOTE) を用いて溶射皮膜の作製を行った。Table 1 にその溶射条件を示す。燃料に混合ガス ($70\% \text{C}_2\text{H}_2 + 30\% \text{C}_3\text{H}_8$) を用い、粉末を搬送するキャリアガスには窒素を用いた。本研究では、燃料ガス圧を 0.20MPa から 0.40MPa まで変化

Fig. 1 Surface morphologies and cross-sectional images of agglomerated anatase TiO_2 powders.

Table 1 Spraying conditions of HVOF.

Conditions	Value
Fuel gas	$70\% \text{C}_2\text{H}_2 + 30\% \text{C}_3\text{H}_8$
Fuel gas pressure	0.20~0.40 (MPa)
O_2 pressure	0.55 (MPa)
Carrier gas	N_2
Carrier gas pressure	0.10 (MPa)
Spraying atmosphere	Air
Spraying distance	0.07 (m)
Nozzle length	0.13 (m)
Traverse speed of gun	8.3×10^{-2} (m/s)
Step width	4×10^{-3} (m)
Spraying Pass	2

させて溶射を行った。

2.2 評価方法

X線回折測定を行い、その最大ピーク強度より、(1) 式から溶射皮膜のアナターゼ相存在率 $f(\%)$ を計算した¹⁶⁾。ここで、 I_A , I_R はそれぞれアナターゼ相の (101) 面、ルチル相の (110) 面の最大ピーク強度である。

$$f = \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}} \quad (1)$$

またアナターゼ相の最大ピークの半価幅より1次粒子径(結晶子径)をScherrerの式より求めた。

光触媒活性の評価においては、煙草の臭いのもとであり、悪臭の成分の一つであるアセトアルデヒドガスを用いて評価を行った。密閉した容器に溶射皮膜を下向きに懸垂し、アセトアルデヒドガスを封入後、下部から紫外線を照射し、所定の時間ごとに検知管でアセトアルデヒドの濃度を測定した。造粒粉末は、一定容積のプラスチック容器に均質に広げてガラス容器内に静置し、アセトアルデヒドガスを封入後、側面から紫外線を照射して同様に測定した。

測定したアセトアルデヒドガス濃度を式(2)で評価した⁴⁾。この式で

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -\frac{t}{\tau} \quad (2)$$

C₀: 初期濃度, C: 各照射時間後の測定濃度, t: 紫外線照射時間 (s), τ: 光触媒特性値 (s) である。初期濃度C₀と各照射時間後の測定濃度との比の自然対数と、時間は直線関係にあり、式(2)のτ、すなわちアセトアルデヒドガスが初期濃度の1/e (約37%) に分解する時間を光触媒評価値τと定義し、このτ値 (ks) を用いて光触媒特性の評価を行った。従って、τ値が低ければ低いほど、アセトアルデヒドの分解速度が速く、光触媒活性は高いことを意味している。

3. 実験結果と考察

Fig. 2に一次粒径が200nm, 30nmおよび7nmのTiO₂造粒粉末P₂₀₀, P₃₀ およびP₇を用いて、溶射して得られた皮膜の断面写真、およびそのX線回折結果の一例を示す。断面写真において、この溶射条件では一次粒径200nmと30nmの未溶融の微細な粉末の状態が観察されており、溶融した痕跡は認められなかった。しかし、P₇の場合はそれらと異なり白く見える粗大な粒子が存在し、溶射の入熱により変化したことがわかる。すべてにおいて、一般の溶融を伴った溶射皮膜に見られるラメラ構造は観察されなかった。X線回折の結果もこれらとよく対応し、一次粒径30nmと200nmのTiO₂造粒粉末で得られた皮膜は若干のルチル相を含むものの、ほとんどアナターゼ相のままであるが、P₇粉末の場合は逆にほとんどルチル相に変態し、大きく熱影響を受けたことがわかる。

後述の**Fig. 6**に示すように光触媒機能を原料粉末と同様に維持するには、アナターゼ相が可能な限り多く残っていることが必要である。そこで次に、入熱量(燃料ガス圧の変化)とTiO₂溶射皮膜のアナターゼ相の存在率との関係について検討した。**Fig. 3**にP₂₀₀, P₃₀とP₇の造粒粉末を用いて溶射を行った場合のTiO₂溶射皮膜のアナターゼ相比率におよぼす燃料ガス圧の影響を示す。P₇の造粒粉末を使用した場合は、明らかに溶射中熱影響を受けやすく、容易にルチル相へ変態する結果となった。HVOF溶射において、

Fig. 2 Cross-sectional images and X-ray diffraction patterns of TiO₂ coatings [Fuel gas pressure: 0.35MPa].

Fig. 3 Anatase ratio of TiO₂ coatings formed by various fuel gas pressures.

燃料ガス圧の増加に伴い、溶射皮膜中のアナターゼ相の比率が92%から11%まで大幅に減少し、溶射条件(燃料ガス圧)に対して著しく高い依存性を示す結果となった。TiO₂が1200K付近でアナターゼ相からルチル相へ容易に変態することはよく知られた現象であるが⁹⁾⁻¹¹⁾、この結果は7nmの粒子のように微細なTiO₂粒子は、粗い粒子に比べて、変態開始温度が著しく低くなっていることを示唆している。

P₃₀とP₂₀₀の場合においても、燃料ガス圧が高くなればアナターゼ相比率が下がる同様の傾向が見られたが、P₇と

Fig. 4 XRD patterns by anatase (101) of various agglomerated powders.

比べると、燃料ガス圧の影響が少なく、アナターゼ相の減少の程度はかなり低かった。

P₂₀₀を用いた場合は、P₃₀よりもさらに熱に対して低い感受性を示す結果となっており、70%以上のアナターゼ相の比率が常に検出された。

次に、一次粒子径の変化を見るために溶射皮膜と造粒粉末のX線回折測定を行った。Fig. 4に各造粒粉末のアナターゼ相 (101) 付近の回折パターンを示す。一次粒子径が小さくなるに連れ、ピークの半価幅が大きくなるのがわかる。ちなみにこの半価幅から計算された一次粒子径はP₂₀₀: 55nm, P₃₀: 21nm, P₇: 9nmであった。同様に、P₂₀₀, P₃₀とP₇を溶射して得られた皮膜中のアナターゼ相一次粒子径におよぼす燃料ガス圧の影響をFig. 5に示す。この図で、比較のため、燃料ガス圧0.0MPaの位置に、X線回折ピークの半価幅から求めた、それぞれの造粒粉末の一次粒子径をプロットした。

P₃₀とP₇の造粒粉末においては溶射による熱影響により、

Fig. 5 Primary particle size of anatase in TiO₂ coatings by various fuel gas pressures and agglomerated powders.

Fig. 6 Photocatalytic properties of various agglomerated anatase TiO₂ powders.

その一次粒子は粒成長することがわかる。特に、P₇の場合は、燃料ガス圧の影響は顕著で、溶射前の9nmから29nm (0.35MPa) まで約3倍粗大化している。これに対し、P₃₀は同じ範囲で21nmから24nmしか変化していない。その結果0.25MPa以上においてP₇の一次粒子径はP₃₀のそれを上回る大きさとなった。

これらの結果より、P₇は単に変態が容易なだけでなく、一次粒子径も容易に大きくなるのがわかる。一般的に、粒子径がnmオーダーに小さくなると粒子全体に対する表面原子の割合が高くなるため、表面エネルギーの増加が顕著になり、その結果、融点の低下、反応温度の低下等が観察される。本実験のP₇においても同様の現象で、原子が移動しやすくなり、変態温度の低下、一次粒子の急激な粗大化が生じたものと思われる。

一方、元々一次粒子が粗大であったP₂₀₀は他の2種類の粒子と異なる挙動を示し、ほとんど一次粒子径は、入熱量の増加に対して、変化が認められなかった。

以上の結果を踏まえ、アセトアルデヒドガスの分解により、造粒粉末と溶射皮膜の光触媒特性を評価した。

造粒粉末P₂₀₀, P₃₀, P₇のアセトアルデヒドガスに対する、

光触媒活性の実験結果を、前述した手法により求めFig. 6に示す。

アセトアルデヒドは、光触媒作用を受け、次の反応により二酸化炭素と水になり、無害化される。

一般的に、粒子径が細かいほど、大きい光触媒反応面積を有する。また光照射により生成した正孔と電子の、反応場である表面への移動距離が短く、再結合の確率が下がり、光触媒反応効率が高くなる等の理由で触媒活性は高いことが予想される。実験結果から得られた各種粉末の τ 値は、P₇: 0.43ks, P₃₀: 0.83ks, P₂₀₀: 1.08ksであり、予想通りの順であった。中でも特にP₇が優れた光触媒活性を示した。

これに対し、溶射皮膜の光触媒分解特性について、式(2)に示した特性値 τ とアナターゼ相存在率との関係をFig. 7に示す。アナターゼ相の存在率が光触媒特性に大きく影響をおよぼしており、いずれの皮膜においても、高いアナターゼ相存在率を呈する溶射皮膜は、高い光触媒活性(低い τ 値)を示す結果となった。そして、大幅なアナターゼ相比率の変化がみられたP₇溶射皮膜において、光触媒活性が大幅に減少していることから、Fig. 5の一次粒子径よりむしろ、皮膜中のアナターゼ相の存在率が大きな要因であることが容易に理解できる。造粒粉末の結果から、溶射皮膜においてもP₇が最も優れた光触媒活性を示すと期待されたが、測定された光触媒活性は同様の傾向を示さなかった。同程度のアナターゼ相存在率を有する溶射皮膜において光触媒活性の高さはP₃₀, P₇, P₂₀₀順であった。

溶射皮膜の光触媒活性に大きく寄与すると思われる因子は、アナターゼ相存在率と一次粒子径であると思われる。P₇において高アナターゼ相存在率を有する溶射皮膜は低燃料ガス圧条件で作成したものであるが、この条件においてはFig. 4に示すようにその一次粒子径はP₃₀のそれとほとんど変わらない。この場合の、光触媒特性値(τ 値)は同様な値を示した。燃料ガス圧3.0MPaにおいて、P₃₀とP₇の一

Fig. 7 Relationship between photochemical degradation time τ and anatase ratio.

次粒子径はFig. 5に示すように約20nm(半価幅から求めた)とほぼ等しいが、Fig. 3からアナターゼ存在率はP₃₀に比較して、P₇では約50% 半分の値を示しており、 τ 値は倍以上となっている。

以上の結果より、TiO₂皮膜中の一次粒子径よりもむしろアナターゼ存在率が光触媒活性に大きく寄与し、P₃₀より得られた皮膜の光触媒特性が最も良い結果を示した。

本研究における最も優れたP₃₀溶射皮膜のアセトアルデヒド分解速度は、100 ppmのガス濃度が約1.8ksの光照射により5 ppm以下の濃度となるというものであった。この結果は、アナターゼ相存在率が100%を示したP₂₀₀溶射皮膜(一次粒子径約55nm)と比較して、大幅に光触媒特性が向上しており、この性能は十分実用的なレベルと思われる、近い将来、ナノ粉末が積極的に利用されていく可能性を示唆していると思われる。

以上の結果より、本研究のHVOF溶射ではP₃₀が最も優れた光触媒溶射皮膜を形成することがわかった。この原因として、一次粒子径の粗大化とアナターゼ相からルチル相への変態が抑制されたことによると考えられる。

しかし、造粒粉末において最も優れた光触媒特性を示したP₇を可能な限り変化させずに溶射皮膜を形成できれば、さらに優れた光触媒溶射皮膜を得られる可能性がある。すなわち、アナターゼ相存在率を可能な限り100%に近づけ、一次粒子の成長を抑制し、適当な厚さの溶射皮膜を形成することが重要であり、これを達成するためには、次のようなさらなる工夫が必要と考えている。

- 1) 本研究の溶射条件より、さらに低温かつ高速で溶射する。そのために、溶射装置の改良または変更を考慮する。
- 2) 何らかのコーティングにより遮熱する等で、TiO₂への過大な入熱を防ぐ処置をした溶射材料に改良する。

4. まとめ

ナノサイズの一次粒子径を有する3種類のTiO₂造粒粉末を用いて、HVOF溶射を行った。そして、得られた溶射皮膜の基礎的な皮膜形成挙動とその光触媒特性について検討を行った。

- (1) ナノサイズの造粒粉末を溶射した場合、燃料ガス圧が増加(入熱量が増加)するに従い、いずれの粒子径においても、アナターゼ相存在率は低下する。その中でも、P₇が最も顕著で、アナターゼ相存在率が燃料ガス圧に対して92%から11%まで大幅に変化した。アナターゼ相存在率が100%に近い溶射皮膜を得るには溶射条件の選択、つまり入熱の管理には特に注意を要することがわかった。一方、P₃₀の場合、P₇の時のような大幅なアナターゼ相の減少は認められず、70%以上の高いアナターゼ相の比率を常に維持することでできた。また、P₂₀₀もP₃₀と同様な挙動を示したが、さらに熱感受性は低いものであった。

- (2) P₇, P₃₀の造粒粉末を溶射した場合、燃料ガス圧が増加(入熱量が増加)するに従い粒成長し、その一次粒子径は

大きくなる。特にP₇は顕著であり、9nmから29nmに増大した。P₃₀はそれほどではなく21nmから24nmであった。

一方、P₃₀はほとんど変化しなかった。

(3) 溶射皮膜のアナターゼ相存在率が高いほど、一次粒子径が小さいほど、光触媒活性は高くなった。P₃₀溶射皮膜において、最も優れた光触媒物性を示し、一次粒子径の粗大化とアナターゼ相からルチル相への変態が抑制されたことによると考えられた。

引用文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: *Nature*, **238** (1972) 37-39.
- 2) Andrew Mills and Stephen Le Hunte: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, An overview of semiconductor photocatalysis, **108** (1997) 1-35.
- 3) P. Pichat and J. M. Herrmann: *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Edited by N. Serpone and E. Pelizzetti, (1989) 217-250.
- 4) Iis Sopyan, Mitsuru Watanabe, Sadao Murasawa, Kazuhiko Hashimoto, Akira Fujishima: An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **98** (1996) 79-86.
- 5) C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan and K. G. K. Warriar: Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor, *Polyhedron*, **17-18** (1998) 3131-3135.
- 6) A. Ohmori, H. Shoyama, K. Ohashi, C. Li and K. Moriya: *Trans JWRI*, **28** (1999) 21-26.
- 7) 大森明, 工業材料 : **49-7** (2001) 54-59.
- 8) 大森明, 松坂壮太, 土岐吉正 : 高温学会誌, **27-Supplement** (2001) 274-279.
- 9) A. Ohmori, K. Nakade, J. Yasuoka and T. Nagaya: *Trans. JWRI*, **31** (2002) 41-47.
- 10) Sarah S. Watson, Donia Beydoun, Jason A. Scott and Rose Amal: The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles, *Chemical Engineering Journal*, **95** (2003) 213-220.
- 11) K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya: Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2015-2022.
- 12) Seung Hun Oh, Dong Jin Kim, Sung Hong Hahn and Eui Jung Kim: Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating, *Materials Letters*, **57-26-27** (September 2003) 4151-4155.
- 13) A. W. Czanderna, C. N. Rmachandra Rao and J. M. Honig: The anatase-rutile transition, *Trans. Faraday Society*, (1958) 1069-1073.
- 14) Xing-zhao Ding and Xiang Huai Liu: Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders, *Journal of Alloys and Compounds*, **248-1-2**, (1997) 143-145.
- 15) C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan and K. G. K. Warriar: Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor, *Polyhedron*, **17-18** (1998) 3131-3135.
- 16) Robert A. Spurr and Howard Myers: Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer, *Analytical Chemistry*, **29-5** (1957) 760-762.